

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247859

(P2001-247859A)

(43)公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	3 K 0 0 7
C 0 7 D 213/16		C 0 7 D 213/16	4 C 0 3 4
213/20		213/20	4 C 0 5 5
213/22		213/22	4 C 0 5 6
213/26		213/26	4 C 0 6 3

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-299495(P2000-299495)
(22)出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)
(31)優先権主張番号 特願平11-370349
(32)優先日 平成11年12月27日(1999.12.27)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 五十嵐 達也
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(72)発明者 木村 桂三
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内
(74)代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

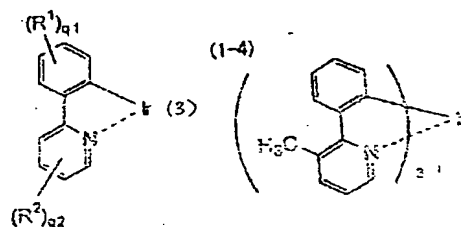
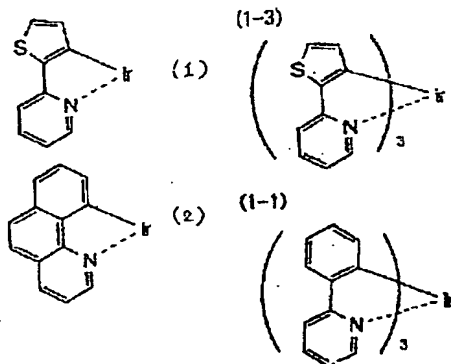
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オルトメタル化イリジウム錯体からなる発光素子材料、発光素子および新規イリジウム錯体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】発光特性の優れた発光素子およびそのための材料を提供する。

【解決手段】式1~2、又は一般式3の部分構造を有するオルトメタル化イリジウム錯体又はその互変異性からなる発光素子材料。具体例にはそれぞれ1-3、1-1、1-4の化合物がある。



(R¹とR²は置換基、q¹とq²は0~4の整数を表し、q¹+q²は1以上である。)

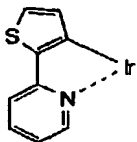
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【化1】

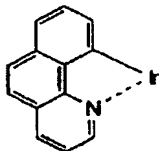
一般式(1)



【請求項2】一般式(2)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【化2】

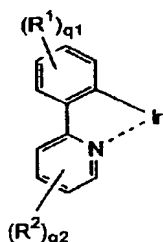
一般式(2)



【請求項3】一般式(3)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【化3】

一般式(3)

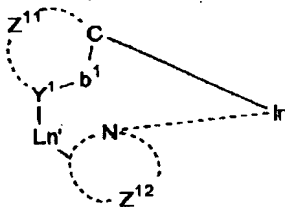


式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ置換基を表す。 q^1 、 q^2 は0～4の整数を表し、かつ、 $q^1 + q^2$ は1以上である。

【請求項4】一般式(4)で表わされる部分構造を有する化合物またはその互変異性体。

【化4】

一般式(4)



式中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ炭素原子および/または窒素原子とともに5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していても良く、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。 Ln は2価の基を表わす。 Y^1 は窒素原子または炭素原子を表わし、 b^1 は単結合または二重結合を表わす。

【請求項5】請求項4に記載の化合物からなる発光材料。

【請求項6】一般式(5)で表わされる部分構造を有す

(2)

特開2001-247859

2

る化合物からなる発光材料。

【化5】

一般式(5)



【請求項7】一般式(6)で表わされる部分構造を有する化合物からなる発光材料。

【化6】

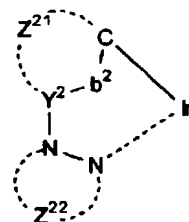
一般式(6)



【請求項8】一般式(7)で表わされる部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【化7】

一般式(7)

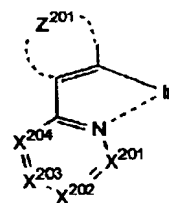


20 式中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ炭素原子および/または窒素原子とともに5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していてもよく、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。 Y^2 は窒素原子または炭素原子を表わし、 b^2 は単結合または二重結合を表わす。

【請求項9】一般式(8)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【化8】

一般式(8)

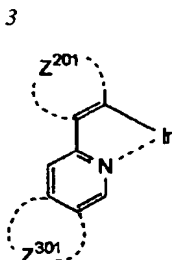


40 式中、 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} および X^{204} は、窒素原子またはC-Rを表し、-C=N-とともに含窒素ヘテロアリール6員環を形成し、 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} および X^{204} の少なくとも1つは窒素原子を表す。 R は水素原子または置換基を表す。 Z^{201} はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。

【請求項10】一般式(9)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【化9】

一般式(9)

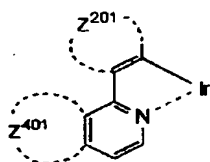


式中、 Z^{201} 、 Z^{301} はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。

【請求項11】一般式(10)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【化10】

一般式(10)



式中、 Z^{201} 、 Z^{401} はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。

【請求項12】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層に請求項1、2、3、5ないし11に記載の発光材料を含有する有機発光素子。

【請求項13】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、請求項1、2、3、5ないし11に記載の発光材料単独からなる層を少なくとも一層有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項14】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層にオルトメタル化イリジウム錯体を有し、かつ、オルトメタル化イリジウム錯体を含む層を塗布プロセスで成膜することを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料および発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。また、各種分野での応用が期待される新規発光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光(EL)素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている

(アプライド フィジックス レターズ、51巻、91

3頁、1987年)。この文献に記載された発光素子はトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム錯体(Alq)を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料(アミン化合物)と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

【0003】近年、有機EL素子をカラーディスプレイへと適用することが活発に検討されているが、高性能カラーディスプレイを開発する為には青・緑・赤、それぞれの発光素子の特性を向上する必要がある。

【0004】発光素子特性向上の手段として、オルソメタル化イリジウム錯体(Ir(ppy)₃:Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium(III) with 2-Phenylpyridine)からの発光を利用した緑色発光素子が報告されている(Applied Physics Letters 75, 4(1999))。本素子は外部量子収率8%を達しており、従来素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕しているが、緑色発光に限定されているため、ディスプレイとしての適用範囲が狭く、高効率で他色に発光する発光素子材料の開発が求められていた。

【0005】一方、有機発光素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では特に発光効率の点で蒸着方式で作製した素子に劣っており、新規発光素子材料の開発が望まれていた。また、近年、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、バルブ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、有機発光素子用材料等に蛍光を有する物質が種々用いられ、その需要が高まっており、新たな発光材料が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光特性が良好な発光素子およびそれを可能にする発光素子用材料の提供および、各種分野で利用可能な新規発光材料の提供にある。

【0007】

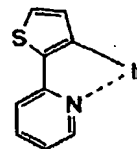
【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によって達成された。

1. 一般式(1)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【0008】

【化11】

一般式(1)



【0009】2. 一般式(2)で表される部分構造を有

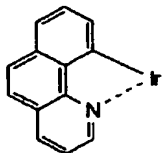
5

する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【0010】

【化12】

一般式(2)

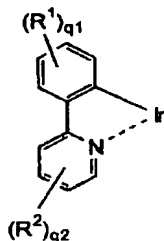


【0011】3. 一般式(3)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光素子材料。

【0012】

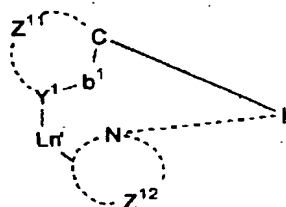
【化13】

一般式(3)



一般式(4)

*



【0016】式中、 Z^{11} および Z^{12} はそれぞれ炭素原子および/または窒素原子とともに5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していても良く、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。 $L n^1$ は2価の基を表わす。 Y^1 は窒素原子または炭素原子を表わし、 b^1 は単結合または二重結合を表わす。

【0017】5. 上記4に記載の化合物からなる発光材料。

【0018】6. 一般式(5)で表わされる部分構造を有する化合物からなる発光材料。

【0019】

【化15】

一般式(5)

(CO)R

【0020】7. 一般式(6)で表わされる部分構造を有する化合物からなる発光材料。

【0021】

【化16】

一般式(6)

(NC)R

(4)

特開2001-247859

6

*【0013】式中、 R^1 , R^2 はそれぞれ置換基を表す。 q^1 , q^2 は0~4の整数を表し、かつ、 $q^1 + q^2$ は1以上である。

【0014】4. 一般式(4)で表わされる部分構造を有する化合物またはその互変異性体。

【0015】

【化14】

20

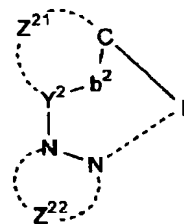
30

【0022】8. 一般式(7)で表わされる部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【0023】

【化17】

一般式(7)



40

【0024】式中、 Z^{21} および Z^{22} はそれぞれ炭素原子および/または窒素原子とともに5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していてもよく、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。 Y^2 は窒素原子または炭素原子を表わし、 b^2 は単結合または二重結合を表わす。

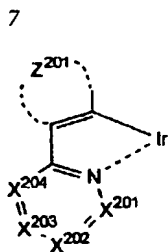
【0025】9. 一般式(8)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【0026】

【化18】

50

一般式(8)



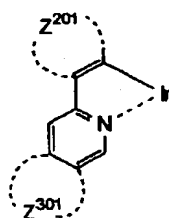
【0027】式中、 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} および X^{204} は、窒素原子またはC-Rを表し、 $-C=N-$ とともに含窒素ヘテロアリアル6員環を形成し、 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} および X^{204} の少なくとも1つは窒素原子を表す。Rは水素原子または置換基を表す。 Z^{201} はアリアル環またはヘテロアリアル環を形成する原子団を表す。

10. 一般式(9)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【0028】

【化19】

一般式(9)



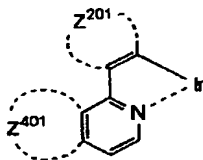
【0029】式中、 Z^{201} 、 Z^{301} はアリアル環またはヘテロアリアル環を形成する原子団を表す。

11. 一般式(10)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体からなる発光材料。

【0030】

【化20】

一般式(10)



【0031】式中、 Z^{201} 、 Z^{401} はアリアル環またはヘテロアリアル環を形成する原子団を表す。

12. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なくとも一層に上記1、2、3、5ないし11に記載の発光材料を含有する有機発光素子。

13. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、1、2、3、5ないし11に記載の発光材料単独からなる層を少なくとも一層有することを特徴とする有機発光素子。

14. 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した発光素子において、少なく

とも一層にオルトメタル化イリジウム錯体を有し、かつ、オルトメタル化イリジウム錯体を含む層を塗布プロセスで成膜することを特徴とする発光素子。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の化合物はオルトメタル化イリジウム錯体(orthometalated Ir Complexes)からなる発光素子材料である。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学-基礎と応用-」p150, 232 裳華房社 山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-p77, p135-p146 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。

【0033】オルトメタル化イリジウム錯体のイリジウムの価数は特に限定しないが、3価が好ましい。オルトメタル化イリジウム錯体の配位子は、オルトメタル化錯体を形成し得る物であれば特に問わないが、例えば、アリアル基置換含窒素ヘテロ環誘導体(アリアル基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリアル基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などが挙げられ、さらに炭素環、ヘテロ環と縮環を形成しても良い。含窒素ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる)、ヘテロアリアル基置換含窒素ヘテロ環誘導体(ヘテロアリアル基の置換位置は含窒素ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリアル基としては例えば前記の含窒素ヘテロ環誘導体を含有する基、チエニル基、フリル基などが挙げられる)、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリアル誘導体、ホスフィノヘテロアリアル誘導体、ホスフィノキシアリアル誘導体、ホスフィノキシヘテロアリアル誘導体、アミノメチルアリアル誘導体、アミノメチルヘテロアリアル誘導体等が挙げられる。アリアル基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリアル基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チエニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ベンジルピリジン誘導体、フェニルピラゾール誘導体、フェニルイソキノリン誘導体、窒素原子を2つ以上有するアゾールのフェニル置換誘導体がさらに好ましく、チエニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ベンジルピリジン誘導体、フェニルピラゾール誘導体、フェニルイソキノリン誘導体、窒素原子を2つ以上有するアゾールのフェニル置換誘導体が特に好まし

い。

【0034】本発明の化合物は、オルトメタル化錯体を形成するのに必要な配位子以外に、他の配位子を有していても良い。他の配位子としては種々の公知の配位子が有るが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag社 H.Yersin 著 1987年発行、「有機金属化学—基礎と応用—」裳華房社 山本明夫著 1982年発行 等に記載の配位子が挙げられ、好ましくは、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロ環配位子（例えばピピリジル、フェナントロリンなど）、ジケトン配位子であり、より好ましくは塩素配位子、ピピリジル配位子である。

【0035】本発明の化合物の配位子の種類は1種類でも良いし、複数の種類があっても良い。錯体中の配位子の数は好ましくは1～3種類であり、特に好ましくは1、2種類であり、さらに好ましくは1種類である。

【0036】本発明の化合物の炭素数は、好ましくは5～100、より好ましくは10～80、さらに好ましくは14～50である。

【0037】本発明の一般式(1)ないし(10)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体のうち、一般式(1)、(2)、(4)ないし(10)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体がより好ましい。

【0038】一般式(1)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体は、化合物中にイリジウム原子を一つ有しても良いし、また、2つ以上有するいわゆる複核錯体であっても良い。他の金属原子を同時に含有していても良い。一般式(2)ないし(10)で表される部分構造を有する化合物またはその互変異性体も同様である。

【0039】一般式(3)において、 R^1 、 R^2 は置換基を表す。 q^1 、 q^2 は0～4の整数を表し、かつ、 $q^1 + q^2$ は1以上である。 q^1 、 q^2 が2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 はそれぞれ同一または互いに異なっても良い。 R^1 、 R^2 としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、tertブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）、

アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。）、ヘテロアリールオキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジリルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～2

0、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロアリールチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばビリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。))などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、R¹基どうし、R²基どうし、もしくは、R¹基、R²基が結合して縮環構造を形成しても良い。

【0040】R¹、R²はアルキル基、アリール基、アル

コキシ基、アミノ基、シアノ基、結合して縮環構造を形成する基が好ましく、アルキル基、結合して芳香族縮環構造を形成する基がより好ましい。q¹、q²は0、1、2が好ましく、より好ましくはq¹+q²=1 or 2である。

【0041】一般式(4)において、Z¹¹およびZ¹²は5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表し、この環は置換基を有していても良く、またさらに別の環と縮合環を形成していてもよい。置換基としては例えばハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、ニトロ、-OR¹⁰¹、-SR¹⁰²、-CO₂R¹⁰³、-OCOR¹⁰⁴、-NR¹⁰⁵R¹⁰⁶、-CONR¹⁰⁷R¹⁰⁸、-SO₂R¹⁰⁹、-SO₂NR¹¹⁰R¹¹¹、-NR¹¹²CONR¹¹³R¹¹⁴、-NR¹¹⁵CO₂R¹¹⁶、-COR¹¹⁷、-NR¹¹⁸COR¹¹⁹または-NR¹²⁰SO₂R¹²¹が挙げられる。ここでR¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³、R¹⁰⁴、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹、R¹¹⁰、R¹¹¹、R¹¹²、R¹¹³、R¹¹⁴、R¹¹⁵、R¹¹⁶、R¹¹⁷、R¹¹⁸、R¹¹⁹、R¹²⁰およびR¹²¹はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基またはアリール基である。

【0042】置換基としては上記のうちハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、-OR¹⁰¹、-SR¹⁰²、-NR¹⁰⁵R¹⁰⁶、-SO₂R¹⁰⁹、-NR¹¹²CONR¹¹³R¹¹⁴、-NR¹¹⁵CO₂R¹¹⁶、-NR¹¹⁸COR¹¹⁹または-NR¹²⁰SO₂R¹²¹であることが好ましく、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、-OR¹⁰¹、-SR¹⁰²、-NR¹⁰⁵R¹⁰⁶または-SO₂R¹⁰⁹あることがより好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、フェノキシ基、ジアルキルアミノ基であることがより好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数1~10のアルコキシ基であることがさらに好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアルキル基であることが最も好ましい。

【0043】ここで、脂肪族基はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基を意味する。

【0044】Z¹¹およびZ¹²が形成する5員環、6員環としては芳香族環または複素芳香族環が好ましく、例えばフラン環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、セレナゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環およびピリダジン環がある。Z¹¹としてはこれらのうち、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ベンゼン環およびピリジン環が好ましく、チアゾール環、ピロール環、ベンゼン環およびピリジン環が更に好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。Z¹²としてはイミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、

ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、ピリジン環およびピリミジン環が好ましく、イミダゾール環、チアゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環およびピリミジン環がさらに好ましく、ピラゾール環およびピリジン環が更に好ましい。好ましい Z^{11} 、 Z^{12} の炭素原子数は各々3~40であり、さらに好ましくは3~30であり、特に好ましくは3~20である。

【0045】 $L n^1$ は2価の基を表わす。2価の基としては例えば $-C(R^{131})(R^{132})-$ 、 $-N(R^{133})-$ 、 $-O-$ 、 $-P(R^{134})-$ または $-S-$ が挙げられる。ここで R^{131} および R^{132} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、 $-OR^{141}$ 、 $-SR^{142}$ 、 $-CO_2R^{143}$ 、 $-OCOR^{144}$ 、 $-NR^{145}R^{146}$ 、 $-CONR^{147}R^{148}$ 、 $-SO_2R^{149}$ 、 $-SO_2NR^{150}R^{151}$ 、 $-NR^{152}CONR^{153}R^{154}$ 、 $-NR^{155}CO_2R^{156}$ 、 $-COR^{157}$ 、 $-NR^{158}COR^{159}$ または $-NR^{160}SO_2R^{161}$ を表わし、 R^{141} 、 R^{142} 、 R^{143} 、 R^{144} 、 R^{145} 、 R^{146} 、 R^{147} 、 R^{148} 、 R^{149} 、 R^{150} 、 R^{151} 、 R^{152} 、 R^{153} 、 R^{154} 、 R^{155} 、 R^{156} 、 R^{157} 、 R^{158} 、 R^{159} 、 R^{160} および R^{161} はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基またはアリール基である。 R^{133} は脂肪族基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、また R^{134} は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基および $-OR^{171}$ を表わし、 R^{171} は水素原子、脂肪族基またはアリール基である。

【0046】 $L n^1$ として好ましくは $-C(R^{131})(R^{132})-$ 、 $-O-$ または $-S-$ であり、さらに好ましくは $-C(R^{131})(R^{132})-$ で R^{131} および R^{132} が水素原子、脂肪族基またはアリール基の場合であり、さらに好ましくは $-C(R^{131})(R^{132})-$ で R^{131} および R^{132} が水素原子あるいは炭素数1~4のアルキル基の場合である。好ましい $L n^1$ の炭素原子数は0~20であり、さらに好ましくは0~15であり、特に好ましくは0~10である。

【0047】 Y^1 は窒素原子または炭素原子を表わす。 Y^1 が窒素原子のとき b^1 は単結合を表わし、炭素原子のとき b^1 は二重結合を表わす。

【0048】一般式(7)において Z^{21} および Z^{22} は5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子団を表わし、この環は置換基を有していても良く、また更に別の環と縮合環を形成してもよい。置換基の例としてはハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ、ニトロ、 $-OR^{201}$ 、 $-SR^{202}$ 、 $-CO_2R^{203}$ 、 $-OCOR^{204}$ 、 $-NR^{205}R^{206}$ 、 $-CONR^{207}R^{208}$ 、 $-SO_2R^{209}$ 、 $-SO_2NR^{210}R^{211}$ 、 $-NR^{212}CONR^{213}R^{214}$ 、 $-NR^{215}CO_2R^{216}$ 、 $-COR^{217}$ 、 $-NR^{218}COR^{219}$ または $-NR^{220}SO_2R^{221}$ が挙げられる。ここで R^{201} 、 R^{202} 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 、 R^{214} 、 R^{215} 、 R^{216} 、 R^{217} 、 R^{218} 、 R^{219} 、 R^{220} および R^{221} はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基またはアリール基である。 R^{213} は脂肪族基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、また R^{214} は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基および $-OR^{171}$ を表わし、 R^{171} は水素原子、脂肪族基またはアリール基である。

Z^{21} 、 R^{213} 、 R^{214} 、 R^{215} 、 R^{216} 、 R^{217} 、 R^{218} 、 R^{219} 、 R^{220} および R^{221} はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基またはアリール基である。

【0049】 Z^{21} および Z^{22} の好ましい置換基として挙げられるものは、 Z^{11} および Z^{12} の場合と全く同じである。

【0050】 Z^{21} が形成する5員環、6員環としてはフラン環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、セレナゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環およびピリダジン環がある。これらのうち、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ベンゼン環およびピリジン環が好ましく、チアゾール環、ピロール環、ベンゼン環およびピリジン環が更に好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。 Z^{22} としてはピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環およびピリダジン環があり、ピラゾール環が最も好ましい。好ましい Z^{11} 、 Z^{12} の炭素原子数は各々3~40であり、さらに好ましくは3~30であり、特に好ましくは3~20である。

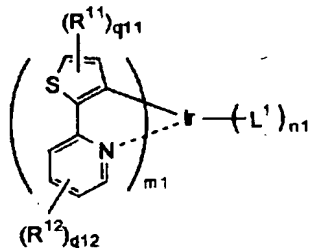
【0051】 Y^2 は窒素原子または炭素原子を表わす。 Y^2 が窒素原子のとき b^2 は単結合を表わし、炭素原子のとき b^2 は二重結合を表わす。

【0052】一般式(8)において、式中、 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} および X^{204} は、窒素原子または $C-R$ を表し、 $-C=N-$ とともに含窒素ヘテロアリール6員環を形成し、 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} および X^{204} の少なくとも1つは窒素原子を表す。 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} 、 X^{204} が $-C=N-$ とともに形成する含窒素ヘテロアリール6員環は縮環を形成しても良い。 R は水素原子または置換基を表し、置換基としては R^1 、 R^2 において説明したものと同義である。好ましくはピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリン、プリン、プテリジン等を表し、さらに好ましくはピラジン、ピリミジン、ピリダジン、キノキサリン、キナゾリン、フタラジン、シンノリンを表す。 Z^{201} はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表す。 Z^{201} が形成するアリール環は、好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基などが挙げられ、さらに炭素環、ヘテロ環と縮環を形成しても良い。 Z^{201} が表すヘテロアリール環は好ましくは炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子からなるヘテロアリール環を表し、さらに好ましくは5ないし6員のヘテロアリール環を表し、さらに縮環を形成しても良く、好ましくは炭素数2~30、より好

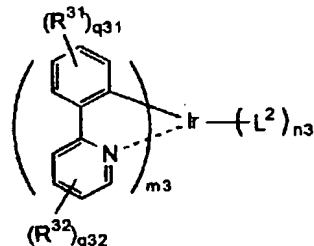
ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフトリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアジアゾール、フェナントリジン、チエニル基、フリル基などが挙げられる。 Z^{201} が形成する環はアリール環が好ましい。

【0053】一般式(9)において、 Z^{201} は一般式(8)と同義であり、 Z^{301} はピリジン環に縮環するアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表し、形成するアリール環、ヘテロアリール環は一般式(8)の Z^{201} が形成するアリール環、ヘテロアリール環と同様である。 Z^{301} が形成する環はアリール環が好

一般式(11)



一般式(13)



【0057】

【化22】

ましい。

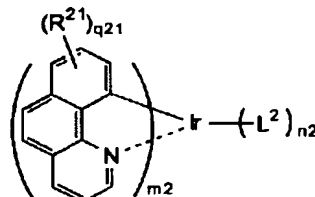
【0054】一般式(10)において、 Z^{201} は一般式(8)と同義であり、 Z^{401} はピリジン環に縮環するアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表し、形成するアリール環、ヘテロアリール環は一般式(8)の Z^{201} が形成するアリール環、ヘテロアリール環と同様である。 Z^{401} が形成する環はアリール環が好ましい。

【0055】本発明の化合物のさらに好ましい形態は、一般式(11)ないし一般式(20)で表される化合物である。一般式(11)ないし(12)で表される化合物および一般式(14)ないし一般式(20)で表される化合物が特に好ましい。

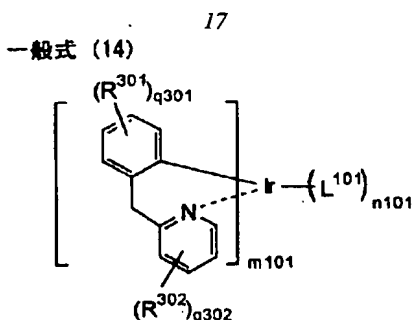
【0056】

【化21】

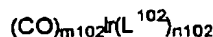
一般式(12)



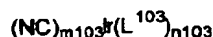
一般式 (14)



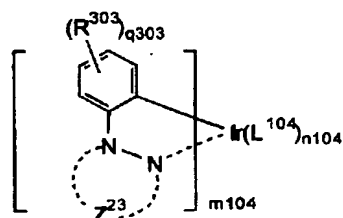
一般式 (15)



一般式 (16)



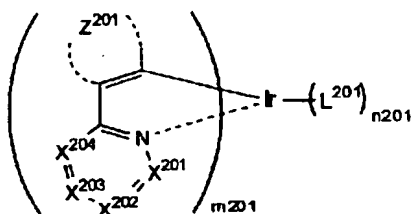
一般式 (17)



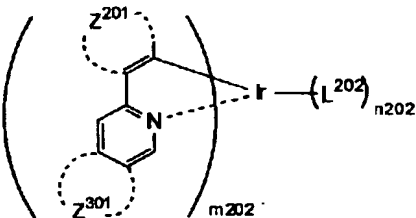
【0058】

【化23】

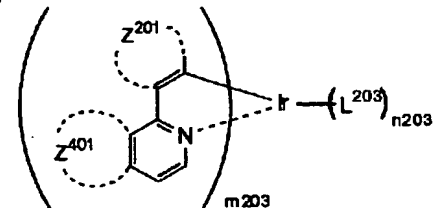
一般式 (18)



一般式 (19)



一般式 (20)



【0059】一般式 (11) について説明する。R¹¹、R¹²は置換基を表し、置換基としては前記R¹で説明した置換基が挙げられる。

【0060】R¹¹、R¹²はアルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0061】q¹¹は0~2の整数を表し、0、1が好ましく、0がより好ましい。q¹²は0~4の整数を表し、0、1が好ましく、0がより好ましい。q¹¹、q¹²が2以上の場合、複数個のR¹¹、R¹²はそれぞれ同一または互いに異なっても良く、また、連結して縮環を形成しても良い。

【0062】L¹は配位子を表す。配位子としては前記オルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、及び、その他の配位子で説明した配位子が挙げられる。L¹はオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、含窒素ヘテロ環配位子、ジケトン配位子、ハロゲン配位子が好ましく、より好ましくはオルトメタル化イリジウム錯体を形成するに必要な配位子、ビピリジル配位子である。

【0063】n¹は0~5を表し、0が好ましい。m¹は1、2、3を表し、好ましく3である。n¹、m¹の数の組み合わせは、一般式 (4) で表される金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0064】一般式 (12) について説明する。R²¹、n²、m²、L²はそれぞれ前記R¹¹、n¹、m¹、L¹とそれぞれ同義である。q²¹は0~8を表し、0が好ましい。q²¹が2以上の場合、複数個のR²¹は同一または互いに異なっても良く、また、連結して縮環を形成しても良い。

【0065】一般式 (13) について説明する。R³¹、R³²、q³¹、q³²、n³、m³、L³はそれぞれ前記R¹、R²、q¹、q²、n¹、m¹、L¹とそれぞれ同義である。

【0066】一般式 (14) について説明する。R³⁰¹、R³⁰²は置換基を表わし、置換基とはZ¹¹およびZ¹²にて説明したものと同義である。q³⁰¹、q³⁰²は0~4の整数を表わし、q³⁰¹、q³⁰²が2~4の場合、R³⁰¹、R³⁰²は同一でも異なっても良い。好ましいq³⁰¹、q³⁰²は0または1~2であり、更に好ましくは0~1である。m¹⁰¹、L¹⁰¹、n¹⁰¹はそれぞれ前記m¹、L¹、n¹と同義である。

【0067】一般式 (15) について説明する。L¹⁰²は前記L¹と同義であり、n¹⁰²は0~5の整数を表わし、1~5が好ましい。m¹⁰²は1~6の整数を表わし、1および2が好ましい。n¹⁰²とm¹⁰²の数の組み合わせは一般式 (15) で表わされる金属錯体が中性錯体となる数の組み合わせが好ましい。

【0068】一般式 (16) について説明する。L¹⁰³、n¹⁰³、m¹⁰³はそれぞれL¹、n¹⁰²、m¹⁰²と同義である。

【0069】一般式 (17) について説明する。R³⁰³は置換基を表わし、置換基とはZ²¹にて説明したものと同義である。Z²³、q³⁰³、L¹⁰⁴、n¹⁰⁴、m¹⁰⁴はそれぞれ前記Z²²、q³⁰¹、L¹、n¹⁰¹、m¹⁰¹と同義であ

る。

【0070】一般式(18)について説明する。一般式(18)において、 X^{201} 、 X^{202} 、 X^{203} および X^{204} が $-C=N-$ とともに形成する環は、一般式(8)で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 Z^{201} はアリール環またはヘテロアリール環を形成する原子団を表し、一般式(8)で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{201} 、 m^{201} 、 L^{201} はそれぞれ前記 n^1 、 m^1 、 L^1 とそれぞれ同義である。

【0071】一般式(19)において、 Z^{201} 、 Z^{301} は一般式(9)で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{202} 、 m^{202} 、 L^{202} はそれぞれ前記 n^1 、 m^1 、 L^1 とそれぞれ同義である。

【0072】一般式(20)において、 Z^{201} 、 Z^{401} は一般式(10)で説明したものと同様であり、好ましい範囲も同様である。 n^{203} 、 m^{203} 、 L^{203} はそれぞれ前記 n^1 、 m^1 、 L^1 とそれぞれ同義である。

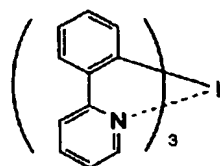
【0073】本発明の化合物は一般式(1)等の繰り返し単位をひとつ有する、いわゆる低分子化合物であっても良く、また、一般式(1)等の繰り返し単位を複数個有するいわゆる、オリゴマー化合物、ポリマー化合物(重量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは1000~5000000、より好ましくは2000~1000000、さらに好ましくは3000~100000である。)であっても良い。本発明の化合物は低分子化合物が好ましい。

【0074】次に本発明に用いる化合物例を示すが、本発明はこれに限定されない。

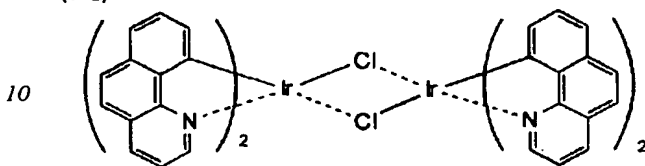
【0075】

【化24】

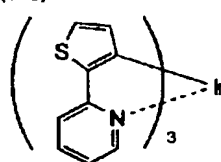
(1-1)



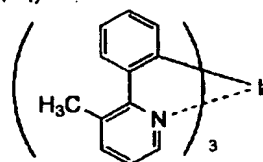
(1-2)



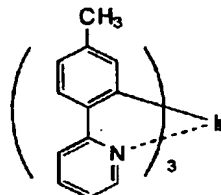
(1-3)



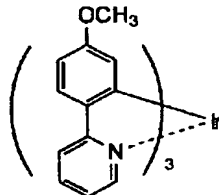
(1-4)



(1-5)



(1-6)

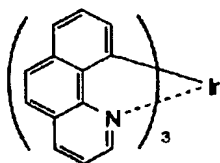


【0076】

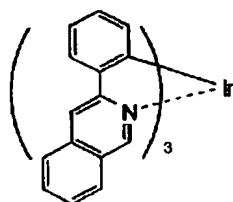
【化25】

(12)

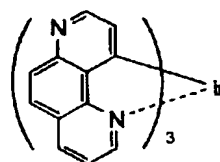
21
(1-7)



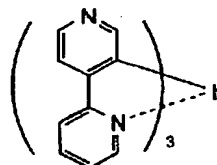
(1-8)



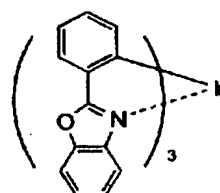
(1-9)



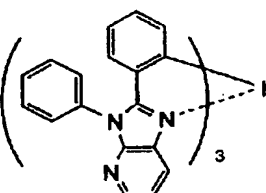
(1-10)



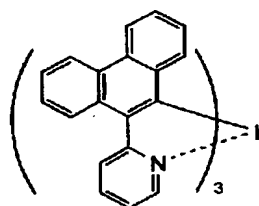
(1-11)



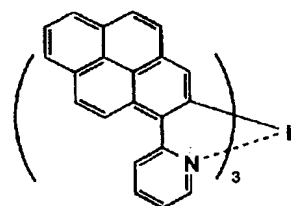
(1-12)



(1-13)



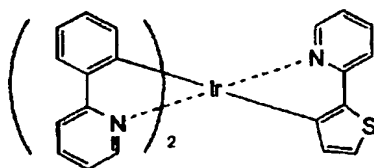
(1-14)



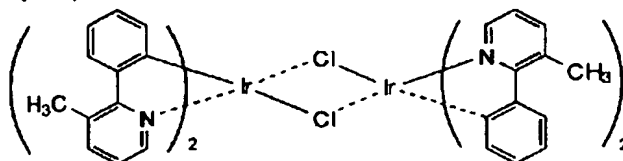
【0077】

【化26】

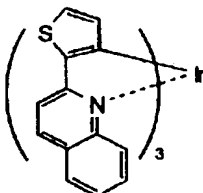
(1-15)



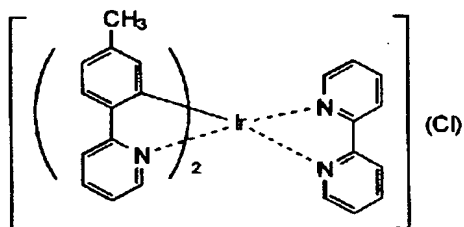
(1-16)



(1-17)



(1-18)



【0078】

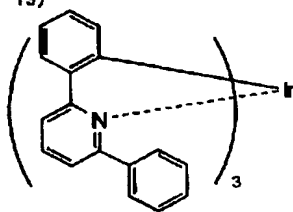
【化27】

(14)

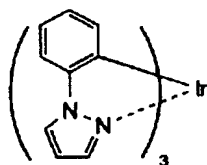
特開 2001-247859

26

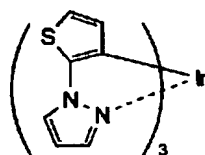
25
(1-19)



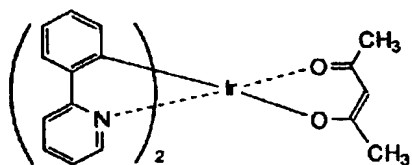
(1-20)



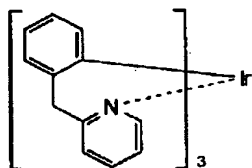
(1-21)



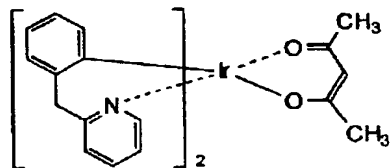
(1-22)



(1-23)



(1-24)



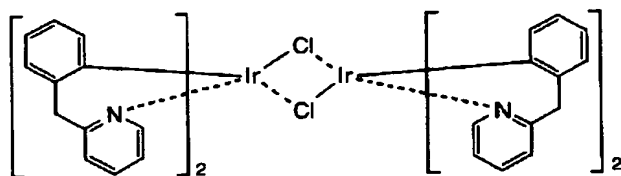
【0079】

【化28】

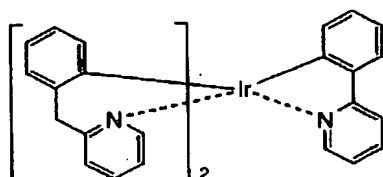
27

28

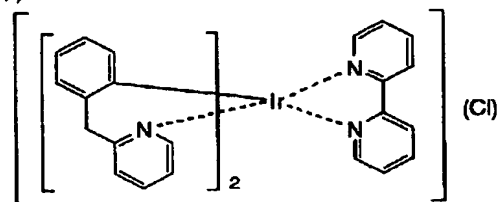
(1-25)



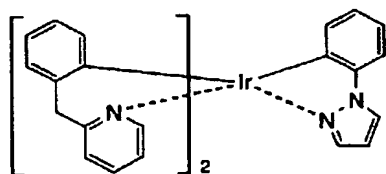
(1-26)



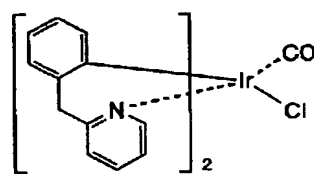
(1-27)



(1-28)



(1-29)



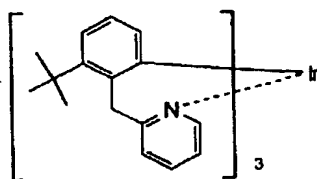
【0080】

【化29】

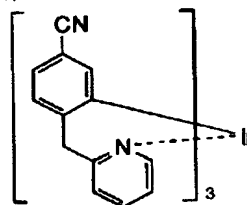
29

30

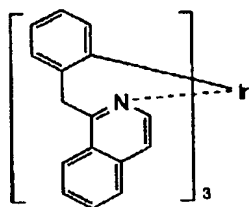
(1-30)



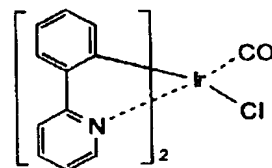
(1-31)



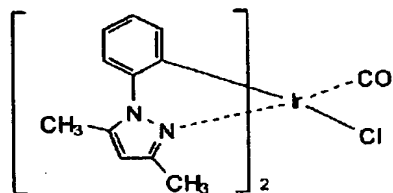
(1-32)



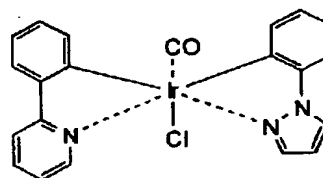
(1-33)



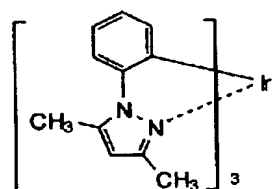
(1-34)



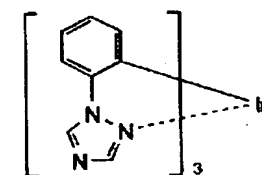
(1-35)



(1-36)

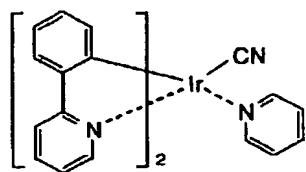


(1-37)

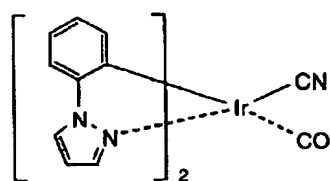


【0081】

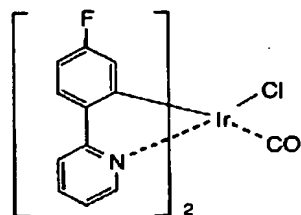
30 【化30】

31
(1-38)

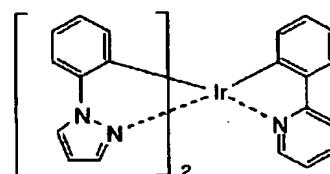
(1-39)



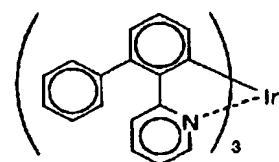
(1-40)



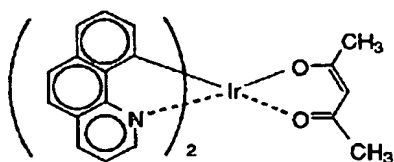
(1-41)



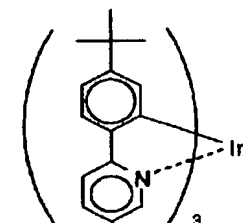
(1-42)



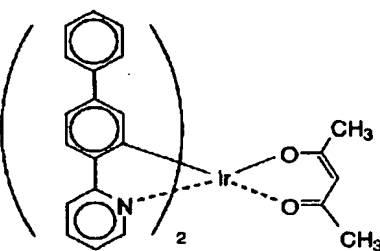
(1-43)



(1-44)

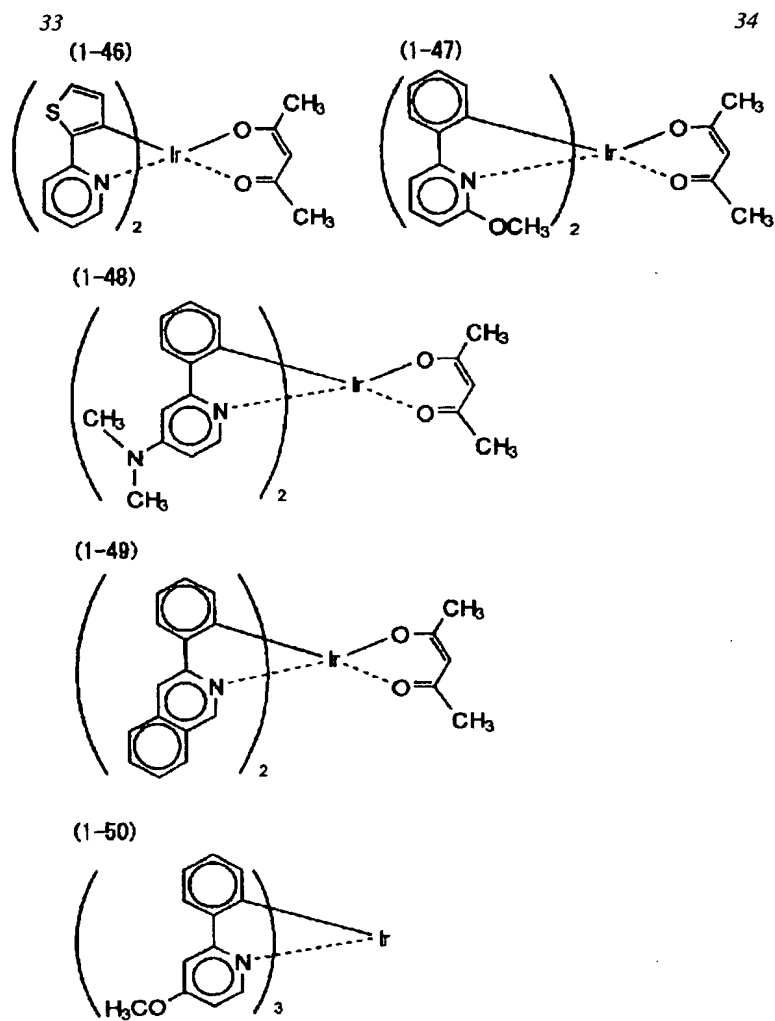


(1-45)



【0082】

【化31】

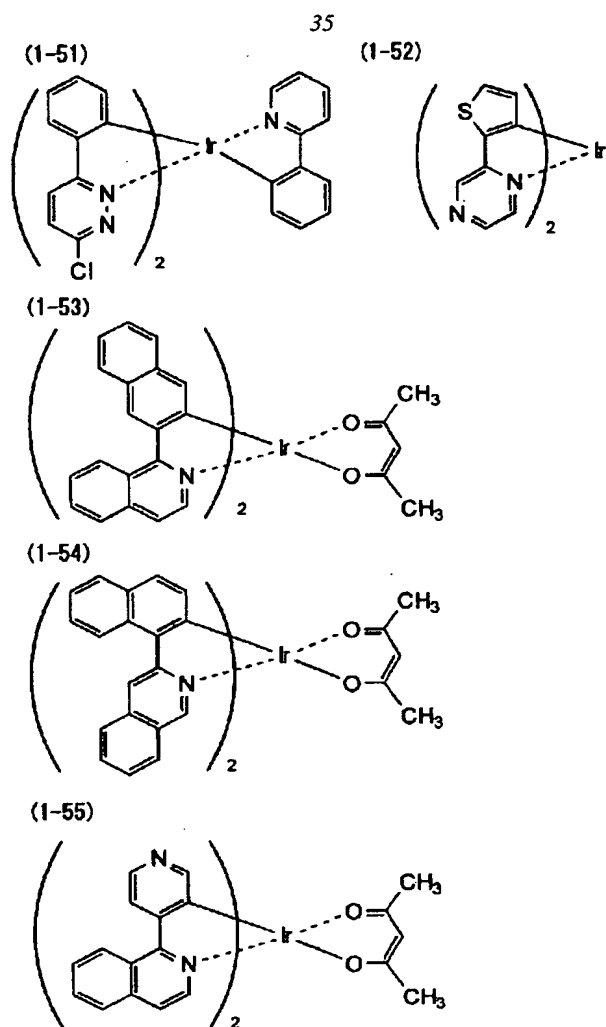


【0083】

【化32】

30

【0084】
【化33】

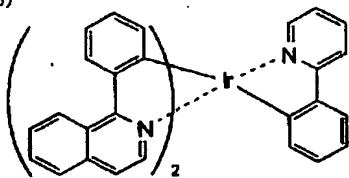


10

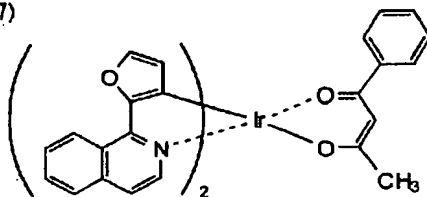
20

37

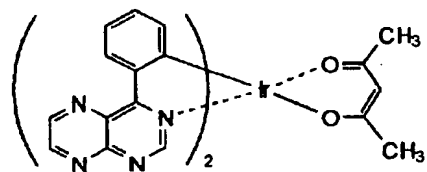
(1-56)



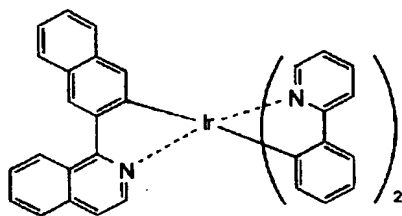
(1-57)



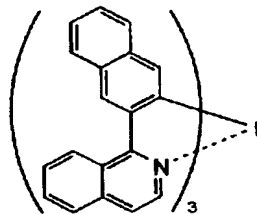
(1-58)



(1-59)



(1-60)

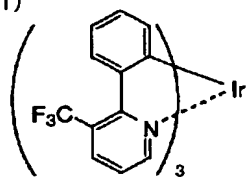


【0085】

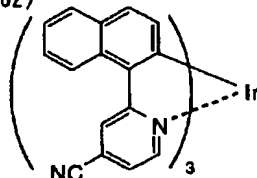
【化34】

39

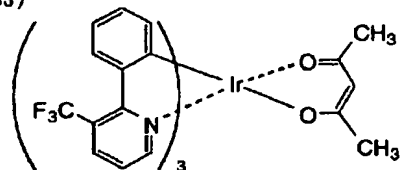
(1-61)



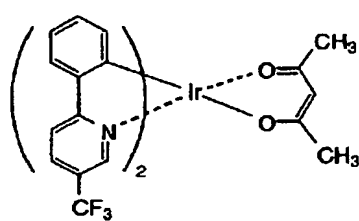
(1-62)



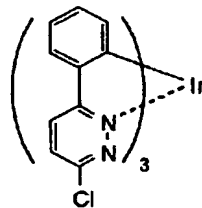
(1-63)



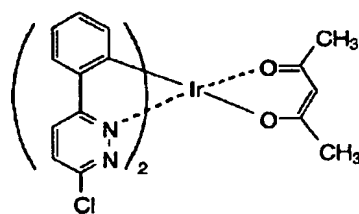
(1-64)



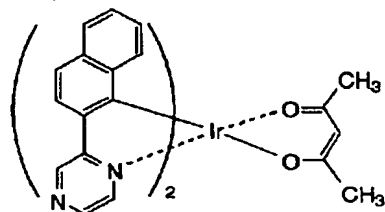
(1-65)



(1-66)

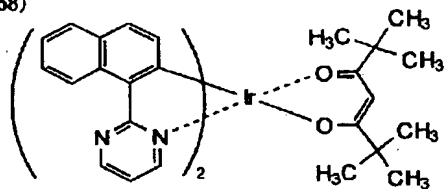


(1-67)



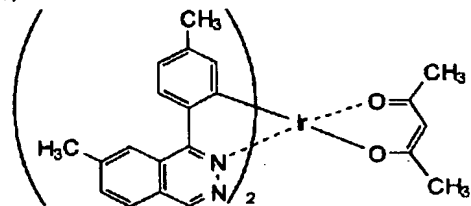
(1-68)

30

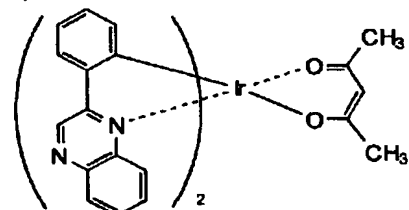


(1-69)

40



(1-70)

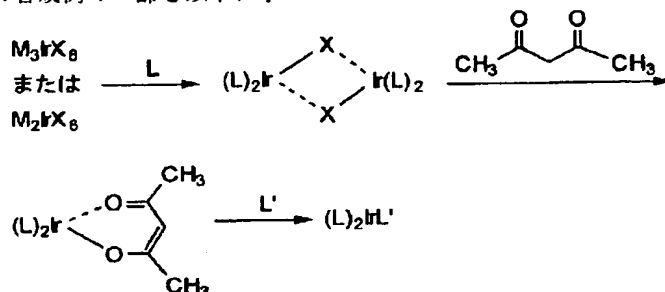


【0086】

【化35】

号, 1685頁., 同1988, 27号, 3464頁., 同1994年, 33号, 545頁., Inorg. Chem. Acta 1991年, 181号, 245頁., J. Organomet. Chem. 1987年, 335号, 293頁., J. Am. Chem. Soc. 1985年, 107号, 1431頁等、種々の公知の手法で合成することができる。

【0088】本発明化合物の合成例の一部を以下に示 *



【0090】(合成例1)

・例示化合物(1-25)の合成

3ツ口フラスコにK₃IrCl₆を5.22g、2-ベンジルピリジン16.9g、グリセロール50mlを入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を200℃に加熱しながら1時間撹拌した。その後内温が40℃になるまで冷却し、メタノール150mlを添加した。そのまま1時間撹拌した後、吸引濾過して得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物(1-25)を4.34g得た(収率77%)。

【0091】(合成例2)

・例示化合物(1-24)の合成

3ツ口フラスコに例示化合物(1-25)を5.64g、クロロホルム560ml、アセチルアセトン10.0gを入れて、室温にて撹拌しながらここへナトリウムメチラートの28%メタノール溶液20.1mlを20分かけて滴下した。滴下終了後室温にて5時間撹拌した後、飽和食塩水40ml、水400mlを添加し、抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水300mlと水30mlの混合溶液で4回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。こうして得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的の例示化合物(1-24)を5.59g得た(収率89%)。

【0092】(合成例3)

・例示化合物(1-26)の合成

3ツ口フラスコに例示化合物(1-24)を6.28

*す。以下に示すとおり、6ハロゲン化イリジウム(III)化合物、6ハロゲン化イリジウム(IV)化合物を出発原料にして合成することもできる。

【0089】

【化36】

g、2-フェニルピリジン15.5g、グリセロールを63ml入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を170℃に加熱しながら15分間撹拌した。その後内温が40℃になるまで冷却し、クロロホルム500ml、飽和食塩水40ml、水400mlを添加して抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水40mlと水400mlの混合液で4回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。このものをロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物(1-26)を5.60g得た(収率82%)。

【0093】(合成例4)

・例示化合物(1-29)の合成

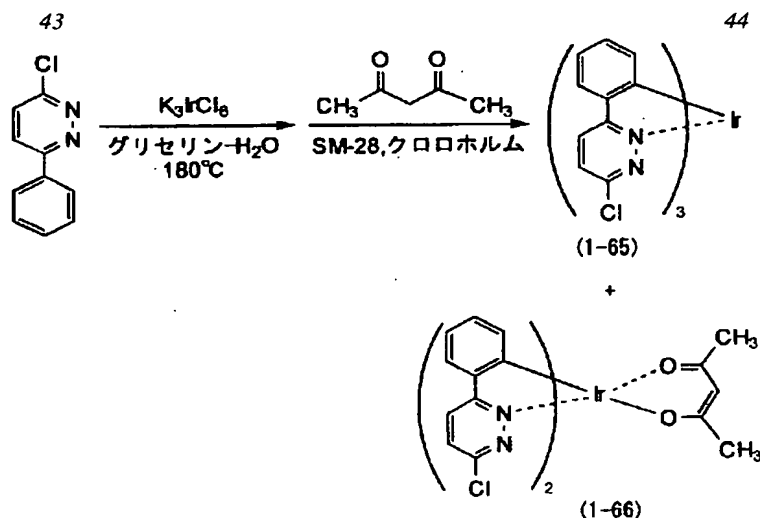
3ツ口フラスコに例示化合物(1-25)5.64g、クロロホルム560mlを入れ、水浴下にて撹拌しながらここへ酸化炭素を10分間吹き込んだ。その後撹拌を1時間続けた後、飽和食塩水40ml、水400mlを添加し、抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水300mlと水30mlの混合溶液で4回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。こうして得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的の例示化合物(1-29)を4.38g得た(収率74%)。

【0094】(合成例5)

40 例示化合物(1-65)および(1-66)の合成

【0095】

【化37】



【0096】 K_3IrCl_6 1.35 g を水 25 ml に溶解したものに 3-クロロ-6-フェニルピリダジン 1.01 g とグリセリン 100 ml 添加し、180℃にて4時間加熱攪拌した。反応終了後、放冷し、水を添加し、析出したこげ茶色固体を濾取、乾燥した。次に得られた固体をクロロホルム 1 L に溶解したものに、アセチルアセトン 2.5 g と 28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 4.8 g を添加し、加熱還流下、2時間反応した。反応終了後、水 500 ml に注ぎ、クロロホルムで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィにて展開した。はじめに溶出した橙色フラクションを濃縮し、クロロホルム-エタノールにて再結晶、乾燥し、目的の例示化合物 1-65 を 66 mg 得た。本化合物の溶液蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光の $\lambda_{max} = 578 \text{ nm}$ (CHCl₃) であった。更に次に溶出した赤橙色フラクションを濃縮し、クロロホルム-エタノールにて再結晶、乾燥し、目的の例示化合物 1-66 を 294 mg 得た。本化合物の溶液蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光の $\lambda_{max} = 625 \text{ nm}$ (CHCl₃) であった。

【0097】次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の発光素子は、本発明の化合物を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、本発明の化合物からの発光を利用するもの、または本化合物を電荷輸送材料として利用する物が好ましい。代表的な発光素子として有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子を挙げることができる。

【0098】本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましく、また、蒸着時の熱分解回避の点から、コーティング法がより好ましい。

【0099】本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0100】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が 4 eV 以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらと ITO との積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点から ITO が好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 10 nm ~ 5 μm の範囲のものが好ましく、より好ましくは 50 nm ~ 1 μm であり、更に好ましくは 100 nm ~ 500 nm である。

【0101】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常 0.2 mm 以上、好ましくは 0.7 mm 以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着

法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0102】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イットリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0103】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよく、一重項励起子または三重項励起子のいずれから発光するものであっても良い。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シ

クロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアプロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリدين化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、LB法、印刷法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0104】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリدين系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、カーボン膜、本発明の化合物等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポ

リ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルローズ、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0105】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキソ誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0106】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形

成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法を適用できる。

【0107】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

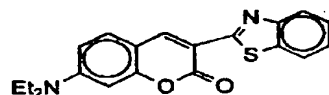
【0108】比較例1

ポリ（N-ビニルカルバゾール）40mg、PBD（2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール）12mg、化合物A 1mgをジクロロエタン2.5mlに溶解し、洗浄した基板上にスピンコートした（1500rpm, 20sec）。有機層の膜厚は98nmであった。有機薄膜上にバターンニングしたマスク（発光面積が4mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1を50nm共蒸着した後、銀50nmを蒸着した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フotonクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。その結果、発光のλmax=500nmの緑色発光が得られた。100cd/m²付近での外部量子収率を算出したところ0.1%であった。窒素下1時間放置したところ、発光面に多数のダークスポットが目視された。

【0109】

【化38】

化合物A



【0110】実施例1

比較例1の化合物Aの替わりに（1-1）を用い、比較例1と同様に素子作製した。発光のλmax=510nmの緑色の発光が得られ、100cd/m²付近での外部量子収率は2.9%であった。窒素下1時間放置したところ、発光面に少量のダークスポットが目視された。

実施例2

比較例1の化合物Aの替わりに（1-2）を用い、比較例1と同様に素子作製した。発光のλmax=510nmの緑色の発光が得られた。窒素下1時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

【0111】実施例3

比較例1の化合物Aの替わりに（1-3）を用い、比較例1と同様に素子作製した。発光のλmax=590nmの橙色の発光が得られた。窒素下1時間放置したが

ダークスポットは目視できなかった。

実施例 4

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-4) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。発光の $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

【0112】実施例 5

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-20) を用い、比較例 1 と同様に素子作成した。発光の $\lambda_{\max} = 547 \text{ nm}$ の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

実施例 6

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-24) を用い、比較例 1 と同様に素子作成した。発光の $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

【0113】実施例 7

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-25) を用い、比較例 1 と同様に素子作成した。発光の $\lambda_{\max} = 564 \text{ nm}$ の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

実施例 8

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-36) を用い、比較例 1 と同様に素子作成した。発光の $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$ の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

【0114】実施例 9

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-41) を用い、比較例 1 と同様に素子作成した。発光の $\lambda_{\max} = 513 \text{ nm}$ の緑色の発光が得られ、 100 cd/m^2 付近での外部量子効率 は 5.1% であった。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

実施例 10

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-42) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。発光の $\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$ の緑色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

【0115】実施例 11

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-44) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。発光の $\lambda_{\max} = 532 \text{ nm}$ の橙色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

実施例 12

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-46) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。発光の $\lambda_{\max} = 568 \text{ nm}$ の黄色発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

【0116】実施例 13

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-65) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。発光の $\lambda_{\max} = 578$

nm の黄橙色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

実施例 14

比較例 1 の化合物 A の代わりに (1-66) を用い、比較例 1 と同様に素子作製した。発光の $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$ の赤橙色の発光が得られた。窒素下 1 時間放置したがダークスポットは目視できなかった。

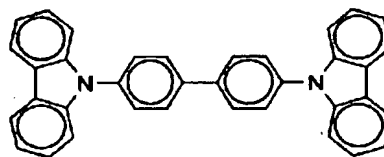
【0117】実施例 15

洗浄した ITO 基板を蒸着装置に入れ、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)-ベンジジン) を 40 nm 蒸着し、この上に化合物 B、本発明化合物 (1-46) を (10:1) の比率で 24 nm 共蒸着し、この上に、化合物 C を 24 nm 蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク (発光面積が $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ となるマスク) を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀 = 10:1 を 250 nm 共蒸着した後、銀 250 nm を蒸着した。直流定電圧を EL 素子に印加し発光させた結果、発光の $\lambda_{\max} = 567 \text{ nm}$ の黄色発光が得られ、外部量子効率 13.6% (185 cd/m^2 時) であった。

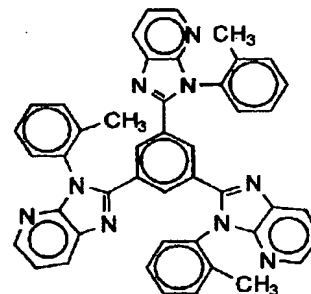
【0118】

【化 39】

(化合物 B)



(化合物 C)



【0119】実施例 16

洗浄した ITO 基板を蒸着装置に入れ、 α -NPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)-ベンジジン) を 40 nm 蒸着し、この上に本発明化合物 (1-42) を 20 nm 共蒸着し、この上に、化合物 C を 40 nm 蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク (発光面積が $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ となるマスク) を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀 = 10:1 を 250 nm 共蒸着した後、銀 250 nm を蒸着した。直流定電圧を EL 素子に印加し発光させた結果、発光の $\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$ の黄緑色発光が得られ、外部量子効率 3.1% (120 cd/m^2 時) であった。

【0120】実施例17

ポリ(N-ビニルカルバゾール) 40mg、PBD(2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール) 12mg、本発明化合物(1-49) 1mgをジクロロエタン2.5mlに溶解し、洗浄した基板上にスピコートした(1500rpm, 20sec)。有機層の膜厚は98nmであった。それを蒸着装置に入れ、有機膜上に、化合物Cを40nm蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク(発光面積が4mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でフッ化リチウムを5nm蒸着した後、アルミニウムを500nmを蒸着した。直流定電圧をEL素子に印加し発光させた結果、発光の $\lambda_{max}=580\text{nm}$ の橙色発光が得られ、外部量子効率4.2%(1000cd/m²時)であった。

【0121】実施例18

Baytron P(PEDOT-PSS溶液(ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体)/バイエル社製)を洗浄した基板上にスピコートし(1000rpm, 30sec)、150℃にて1.5時間、真空乾燥した。有機層の膜厚は70nmであった。その上にポリ(N-ビニルカルバゾール) 40

mg、PBD(2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール) 12mg、本発明化合物(1-42) 1mgをジクロロエタン2.5mlに溶解し、洗浄した基板上にスピコートした(1500rpm, 20sec)。総有機層の膜厚は170nmであった。有機薄膜上にパターンニングしたマスク(発光面積が4mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1を250nm共蒸着した後、銀250nmを蒸着した。直流定電圧をEL素子に印加し発光させた結果、発光の $\lambda_{max}=540\text{nm}$ の黄緑色発光が得られ、外部量子効率6.2%(2000cd/m²時)であった。同様に、本発明の化合物含有EL素子を作製・評価したところ、種々の発光色を有する高効率EL素子を作製でき、耐久性に優れることが確認できた。また、本発明化合物を用いた蒸着型ドープ素子高効率発光でき、発光材料を単層膜にした素子においても、高効率発光可能である。

【0122】

【発明の効果】本発明の化合物は有機EL用材料として使用可能であり、また、種々の発光色を有する高効率、高耐久EL素子を作製できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

C 0 7 D 213/28

C 0 7 D 213/28

4 C 0 6 5

213/68

213/68

4 H 0 5 0

213/84

213/84

217/02

217/02

221/10

221/10

231/12

231/12

C

237/12

237/12

241/16

241/16

263/56

263/56

409/04

409/04

471/04

471/04

1 1 2 T

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

// C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

E

(72)発明者 新居 一巳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB03 CA01 CB01 DA02 DB03
EB00 FA01
4C034 AA09 CE01
4C055 AA15 BA02 BA05 BA06 BA08
BA42 BB01 BB02 CA01 DA01
DA25
4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 AE03
CA03 CC01 CD01
4C063 AA01 BB01 CC92 DD12 EE10
4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02
EE02 HH01 JJ01 KK01 LL01
PP01
4H050 AA03 AB92 WB14 WB21